

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—155353

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 131/08
A 01 N 35/10
41/06
C 07 C 143/75
149/42

識別記号

庁内整理番号
6667—4H
7419—4H
7144—4H
6667—4H
6667—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月4日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ シクロヘキセノン誘導体その製造方法及び除草剤

⑮ 特 願 昭58—27649

⑯ 出 願 昭58(1983)2月23日

⑰ 発 明 者 岩滝功
南足柄市三竹619—76

⑱ 発 明 者 中山章
小田原市小八幡2—11—22

⑲ 発 明 者 埴山稔
小田原市中里279

⑳ 発 明 者 石川尚雄
小田原市曾我原176—8

㉑ 発 明 者 保坂秀夫
神奈川県中郡大磯町東小磯952

㉒ 発 明 者 小原健一
静岡県榛原郡榛原町静波1631—2

㉓ 出 願 人 日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

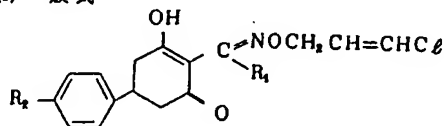
明 細 書

1. 発明の名称

シクロヘキセノン誘導体その製造方法及び除草剤

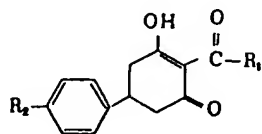
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



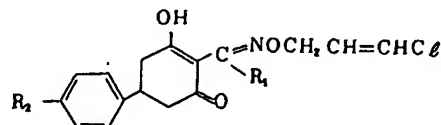
(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂はメチル基、メチルチオ基又はメタンスルホンアミド基を示す。)で表わされる化合物及びその金属塩。

(2) 一般式



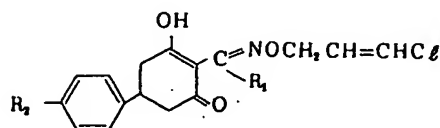
(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂はメチル基、メチルチオ基、又はメタンスルホンアミド基を示す。)

で表わされる化合物と、3-クロルアリルオキシアミンとを反応させることを特徴とする一般式



(式中、R₁及びR₂は前記と同一の意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式

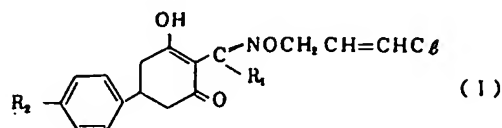


(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂はメチル基、メチルチオ基、又はメタンスルホンアミド基を示す。)

で表わされる化合物又はその金属塩を有効成分として含有する選択的除草剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な化合物、その製造方法及びその使用に関し、詳しくは一般式

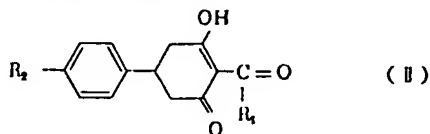


(式中、 R_1 は低級アルキル基を、 R_2 はメチル基、メチルチオ基又はメタンズルホンアミド基を示す。)

で表わされる化合物及びその金属塩、その製造方法及び該化合物類を有効成分として含有する選択的除草剤である。

本発明化合物に類似の5-フェニルシクロヘキセノン系化合物がイネ科雑草に対し殺草効力を有することは既に特公昭55-2001号及び特開昭51-13756号に記載されている。又これらの化合物の中で特に2-[(1-エトキシイミノ)プロピル]-5-(置換-フェニル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンが小麦に対し薬

本発明化合物は一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は前記と同一の意味を示す。)で表わされる化合物と3-クロロアリルオキシアミンとを不活性溶媒中で反応させる。

反応温度は、室温から使用する溶媒の沸点までの温度、好ましくは室温もしくは穏やかな加熱条件下で行われる。反応溶媒としてはアルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等一般の不活性溶媒が用いられる。30分～数時間の反応後、必要ならば溶媒を置き換えて、アルカリ抽出し、アルカリ層を塩酸性にして、析出した結晶を分離して本発明化合物を得る。

本発明化合物の金属塩の製造にあたっては、水又は、アセトン、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒中で、前記一般式(I)で表わされる化合物と、カセイソーダ又はカセ

イが比較的軽いことが知られている。(Advances

in Pesticide Science Part 2, 235 (1979))。しかしながらこの化合物はイネ科雑草が発芽後間もない比較的小さい時期には高い殺草効力を示すが、雑草の生育が進むにつれて効果が不十分となり、完全に殺滅するにはかなり高い薬量が必要となる。

しかしながら、2位に1-(3-クロロアリルオキシイミノ)アルキル基を有する本発明化合物は、公知化合物に比し、イネ科雑草に対し極めて優れた殺草力を有していることを発見した。にもかかわらず、小麥に対する安全性の点ではおゝむね前記化合物に比べ同程度である。それ故既知化合物に比べ小麥用除草剤として低薬量でしかも大きく生育した雑草に対しても高い活性を示すことを特徴としている。

本化合物は雑草の発生前に処理する方法と発生後にそれらの茎葉部に散布する方法等が考えられるが、殺草活性の面で後者の処理方法がより望ましいといえる。

イカリなどのカセイアルカリとを混和、必要ならば加熱して反応させることによりナトリウム塩又はカリウム塩を得る。次いで、該ナトリウム塩又はカリウム塩と、目的とする金属の塩類とを同様にして反応させることにより目的の金属塩を得ることができる。金属塩は多くの場合、上述の溶媒中で沈殿又は結晶として析出する。

前記一般式(I)で表わされる化合物と金属塩を形成する金属の塩類としては、Ca、Mg、Ba、Ni、Mn、Co、Zn、Fe、Ag、Na、K等の1価、2価又は3価の金属の塩類、たとえば塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の水又は前記有機溶媒に可溶な金属塩類が使用される。

なお、 Ca^{2+} 塩は前記一般式(I)で表わされる化合物と水酸化カルシウムを反応させることによつても得ることができる。

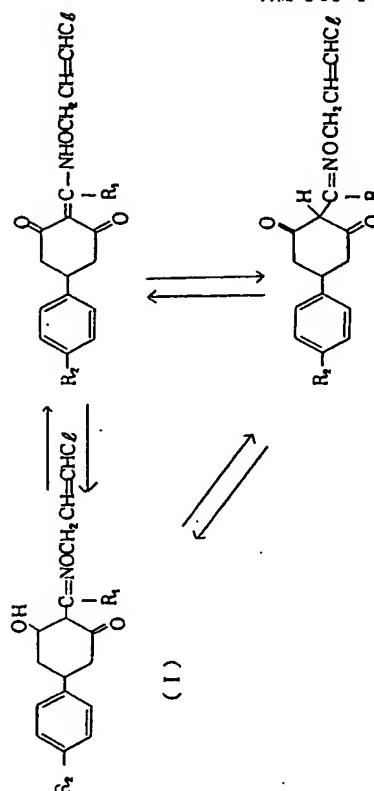
このようにして製造された本発明金属塩のあるものは高温時に一部化学変化または分解を起こして明確な融点を示さないものであるが、原料および生成物の赤外線スペクトルにおいて吸収帯の移

行あるいは吸収強度の変化により金属塩の生成を知ることができる。すなわち一般式(II)で表わされる原料化合物は波数 1655、1605 cm^{-1} にカルボニル基の吸収を示すのに対して金属塩はこれより長波長側にその吸収を示す。

なお得られた金属塩において結晶水を保持していたり、金属原子に OH のようなアニオンが同時に配位していることもある。

尚本発明化合物は、必要ならば適当な有機溶媒から再結晶して精製し、IRスペクトル、NMRスペクトル、MASSスペクトル等の測定結果から構造を決定した。

前記一般式(I)で表わされる本発明化合物は下記に示す互変異性構造をとりうるものである。



次に実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1.

2 - (1 - (3 - クロロアリルオキシイミノ) プロピル) - 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (化合物番号 5)

3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 2 - プロピオニル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (2 g) をエタノール、クロロホルム 1 : 1 の混合溶液 (40 ml) に溶解し、室温で 3 - クロロアリルオキシアミンの 10% - エタノール溶液 (10 ml) を加え、3 時間放置した。反応液を氷水に注いで塩酸性とし遊離した油状物質をクロロホルムで抽出した。クロロホルム溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧で溜去して 1.5 g の粗目的物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製する事により目的物のシス、トランス混合物が淡桃色の結晶として得られた。 mp 125 - 127 °C

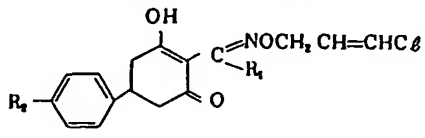
実施例 2.

2 - (1 - (トランス - 3 - クロロアリルオキシイミノ) プロピル) - 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (化合物番号 10)

3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - プロピオニル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (1.5 g) をエタノール (10 ml) に溶解し、25% - トランス - 3 - クロロアリルオキシアミンのエタノール溶液 (4 ml) を室温で加えた。2 時間放置した後反応液を氷水に注いで塩酸性とし、遊離した油状物質をクロロホルムで抽出した。クロロホルム溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧で溜去して、白色の目的物の結晶 1.2 g を得た。 mp 57 - 59 °C

本発明化合物の代表例を第 1 表に示す。

第 1 表

化合物番号				
	R ₄	R ₄	異性体 (クロロアリル オキシミノ部)	物理定数 (^o C融点)
1	CH ₃	C ₂ H ₅	シス/トランス	[61 ~ 62]
2	•	C ₂ H ₅	•	[71 ~ 74]
3	•	C ₂ H ₅	シス:トランス=7:3	[68 ~ 71]
4	•	C ₂ H ₅	トランス 100%	[72 ~ 74]
5	CH ₃ SO ₂ NH-	C ₂ H ₅	シス/トランス	[125 ~ 127]
6	CH ₃ S	C ₂ H ₅	•	n _D ²⁰ 1.5998
7	•	C ₂ H ₅	•	n _D ²⁰ 1.5972
8	•	•	シス:トランス=7:3	n _D ²⁰ 1.5860
9	•	C ₂ H ₅	シス:トランス=8:2	n _D ²⁰ 1.6070
10	•	C ₂ H ₅	トランス 100%	[57 ~ 59]

この様にして得られた水和剤、水溶剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或いは乳濁液として、フロアブル剤はそのまま又は水で所定濃度に希釈して懸濁液として雑草の発芽前又は発芽後に処理される。実際に本発明除草剤を適用するにあたっては10アール当り有効成分5g以上の適当量が施用される。

また本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生長調整剤等と混合して使用することもできる。特に除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させまた省力化をもたらすのみならず、両薬剤の相乗作用による一層高い効果も期待できる。本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、アトラジン剤、ターブトリン剤等のトリアジン系除草剤、イプロン剤、トリブニル剤等の尿素系除草剤、ペンタゾン剤等の複素環系除草剤2,4-D, MCPP等のフェノキシアルカンカルボン酸系除草剤、アイオキシニル等のベンゾニトリル系除草剤及びグリーン等のスルフォンアミド系除草剤等が挙げられる。

本発明除草剤は、前記一般式(I)で示される化合物の1又は2以上を有効成分として含有し、通常の農薬と同様の形態を有する。即ち、有効成分化合物は一般に適当な量を担体と混合して水和剤、水溶剤、乳剤、フロアブル剤等の形に製剤して使用される。固体担体としてはタルク、ホワイトカーボン、ベントナイト、クレイ、ケイソウ土等が挙げられ、液体担体としては、水、アルコール、ベンゼン、キシレン、クロシン、鉱油、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド等が用いられる。これらの製剤において、均一且つ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

本発明除草剤における有効成分濃度は前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤においては5~80%、好ましくは30~60%；水溶剤においては70~95%、好ましくは80~90%；乳剤においては5~70%、好ましくは20~40%；フロアブルにおいては10~70%、好ましくは20~50%の濃度が用いられる。

次に本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが有効成分化合物、添加物及び添加割合は本実施例にのみ限定されることなく広い範囲で変更可能である。

製剤例 1. 水和剤

化合物番号 1	50部
ホワイトカーボン	12部
ケイソウ土	30部
アルキル硫酸ソーダ	8部

以上を均一に混合、微細に粉砕して、有効成分50%の水和剤を得た。

製剤例 2. 乳剤

化合物番号 6	20部
キシレン	40部
ジメチルホルムアミド	30部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10部

以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得た。

次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

試験例 1.

100 cc ポットに土壌を充填し、表層に野性エンパクと小麦を別々に播種し、温室内で生育させた。各植物が各々3～5葉期になった時点で、製剤例2の処方に順じて作製した各供試化合物の乳剤を水で希釈して調整した所定濃度の薬液（この場合400、200、100 ppm）を100 g/10aの割合で各植物の茎葉部に噴霧処理し、温室内に静置した。

薬剤処理後28日目に各植物の生育状況を下記の基準に従って視察で行ない、第2表に示す結果を得た。

調査基準	損傷率
指数	
0 :	0 %
2 :	20 ~ 29 %
4 :	40 ~ 49 %
6 :	60 ~ 69 %
8 :	80 ~ 89 %
10 :	100 %

また1、3、5、7、9の数値は各々0と2、2と4、4と6、6と8、8と10の中間の値を示す。

第 2 表

供試化合物	有効成分 g/10a	植 物 生 育 状 況	
		野性エンパク	小 麦
1	40	10	3
	20	9	2
	10	8	0
4	40	10	2
	20	10	1
	10	9	0
5	40	10	2
	20	10	0
	10	8	0
6	40	10	5
	20	10	2
	10	10	1

供試化合物	有効成分 g/10a	植 物 生 育 状 況	
		野性エンパク	小 麦
7	40	10	2
	20	10	1
	10	8	0
9	40	10	2
	20	9	1
	10	8	0
10	40	10	4
	20	10	2
	10	10	1
対照化合物 A	40	9	2
	20	8	0
	10	7	0

A: 2 - { 1 - (エトキシイミノ)プロピル } -
 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メチルフエニル)
 - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン